

09/868480
PCT/JP00/07269

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

19.10.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

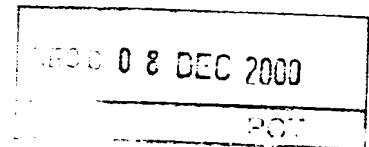
出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 9月13日

EKU

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-278604



出 願 人
Applicant (s):

川崎製鉄株式会社

JP00/7269

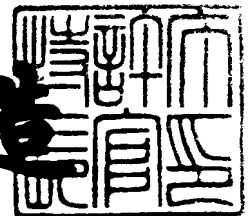
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年12月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3097145

【書類名】	特許願		
【整理番号】	00J01164		
【提出日】	平成12年 9月13日		
【あて先】	特許庁長官 及川 耕造 殿		
【国際特許分類】	C10B 57/00		
【発明者】			
【住所又は居所】	岡山県倉敷市水島川崎通1丁目	(番地なし)	川崎
	製鉄株式会社 水島製鉄所内		
【氏名】	花岡 浩二		
【発明者】			
【住所又は居所】	岡山県倉敷市水島川崎通1丁目	(番地なし)	川崎
	製鉄株式会社 水島製鉄所内		
【氏名】	坂本 誠司		
【発明者】			
【住所又は居所】	岡山県倉敷市水島川崎通1丁目	(番地なし)	川崎
	製鉄株式会社 水島製鉄所内		
【氏名】	井川 勝利		
【発明者】			
【住所又は居所】	岡山県倉敷市水島川崎通1丁目	(番地なし)	川崎
	製鉄株式会社 水島製鉄所内		
【氏名】	山内 豊		
【発明者】			
【住所又は居所】	岡山県倉敷市水島川崎通1丁目	(番地なし)	川崎
	製鉄株式会社 水島製鉄所内		
【氏名】	笠岡 玄樹		
【発明者】			
【住所又は居所】	岡山県倉敷市水島川崎通1丁目	(番地なし)	川崎
	製鉄株式会社 水島製鉄所内		
【氏名】	沢田 寿郎		

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島川崎通1丁目 (番地なし) 川崎
製鉄株式会社 水島製鉄所内

【氏名】 篠原 幸一

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島川崎通1丁目 (番地なし) 川崎
製鉄株式会社 水島製鉄所内

【氏名】 月原 裕二

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島川崎通1丁目 (番地なし) 川崎
製鉄株式会社 水島製鉄所内

【氏名】 馬場 真二郎

【特許出願人】

【識別番号】 000001258

【氏名又は名称】 川崎製鉄株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080687

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 順三

【電話番号】 03-3561-2211

【選任した代理人】

【識別番号】 100077126

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 盛夫

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第298609号

【出願日】 平成11年10月20日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011947

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710838

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高炉用高反応性高強度コークスおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非溶融のイナータ成分の含有量が合計で 3 0 vol%以上である中炭化度低流動性の準強粘結炭を 6 0 mass%以上含有する配合炭をコークス炉装入炭として乾留することによって得られるコークスであって、直径が 1 0 μ m 未満の気孔の含有率が 1 2 ~ 1 5 vol%、直径が 1 0 ~ 1 0 0 μ m の気孔の含有率が 1 0 ~ 1 5 vol% の気孔径分布を有することを特徴とする高炉用高反応性高強度コークス。

【請求項 2】 平均反射率 (R_o) が 0.9 ~ 1.1 で、最大流動度 (MF) が 3.0 以下の中炭化度低流動性の準強粘結炭を 6 0 ~ 9 5 mass% 含有し、残部は平均反射率 (R_o) が 1.1 を越える粘結炭である配合炭を、コークス炉装入炭として乾留することによって得られるコークスであって、直径が 1 0 μ m 未満の気孔の含有率が 1 2 ~ 1 5 vol%、直径が 1 0 ~ 1 0 0 μ m の気孔の含有率が 1 0 ~ 1 5 vol% の気孔径分布を有することを特徴とする高炉用高反応性高強度コークス。

【請求項 3】 上記配合炭の残部成分として、平均反射率 (R_o) が 1.3 以上の粘結炭および/または最大流動度 (MF) が 3.0 以上の準強粘結炭を用いることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のコークス。

【請求項 4】 タンブラー強度 T_{I6} が 8 3 % 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のコークス。

【請求項 5】 直径が 1 μ m 未満の気孔の含有率が 6 vol% 以上、直径が 1 0 0 μ m 以上の気孔の含有率が 2 0 vol% 以下の気孔径分布に制御することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のコークス。

【請求項 6】 非溶融のイナータ成分の含有量が合計で 3 0 vol% 以上の中炭化度低流動性の準強粘結炭を 6 0 mass% 以上含有する配合炭をコークス炉に装入して乾留することにより、直径が 1 0 μ m 未満の気孔の含有率が 1 2 ~ 1 5 vol%、直径が 1 0 ~ 1 0 0 μ m の気孔の含有率が 1 0 ~ 1 5 vol% の気孔径分布を有するコークスとすることを特徴とする高炉用高反応性高強度コークスの製造

方法。

【請求項 7】 平均反射率 (R_o) が 0.9 ~ 1.1 で、最大流動度 (MF) が 3.0 以下の中炭化度低流動性の準強粘結炭を 60 ~ 95 wt% を含有し、残部は平均反射率 (R_o) が 1.1 を越える粘結炭である配合炭を、コークス炉に装入して乾留することにより、直径が 10 μ m 未満の気孔の含有率が 12 ~ 15 vol%、直径が 10 ~ 100 μ m の気孔の含有率が 10 ~ 15 vol% の気孔径分布を有するコークスとすることを特徴とする高炉用高反応性高強度コークスの製造方法。

【請求項 8】 上記配合炭の残部成分として、平均反射率 (R_o) が 1.3 以上の粘結炭および／または最大流動度 (MF) が 3.0 以上の準強粘結炭を用いることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の製造方法。

【請求項 9】 タンブラー強度 TI₆ が 83 % 以上であることを特徴とする請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 10】 直径が 1 μ m 未満の気孔の容積含有率が 6 vol% 以上、直径が 100 μ m 以上の気孔の容積含有率が 20 vol% 以下の気孔分布に制御することを特徴とする請求項 6 ~ 9 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高炉用高反応性高強度コークスおよびその製造方法に関し、詳しくは、複数種の石炭を配合した配合炭を乾留して高炉用コークスを製造するに際し、通常の高反応性配合炭としては利用し難い石炭を用いて、コークス強度、CO₂ 反応性、気孔径分布が所望のレベルにある高強度高反応性コークスを製造しようとするものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、コークス炉の老朽化問題に鑑み、コークス炉の稼働率を低下させてコークス炉の延命を図る試みがある。そのために、高炉では微粉炭吹き込み量を増加させる操業を行っている。

このような高炉への微粉炭吹き込み量の増加は、コークス比の低下をもたらす一方で、Ore /Cokeの増加による高炉内でのコークスへの負荷の増大をもたらす、コークスの粉化を促進することになる。そして、そうしたコークスの粉化は、炉内の通気性を悪化させ、装入物の棚つりやスリップ等の操業異常を引き起し、ひいては高炉の操業を著しく阻害する。このため、コークスの粉化は極力低減することが重要である。

【0003】

ところで、高炉内でコークスは、二酸化炭素(CO_2)と反応してガス化し、多孔質化して強度が低下する。そこで、従来、こうしたコークス強度の低下を抑制する方法として、 CO_2 との反応性を小さくしてコークスの粉化を抑制する技術も検討されたが、高炉のエネルギーコストが高くなる。しかし、このことはコストダウンの観点から望ましいことではなく、現状はむしろ低燃料比操業がもてめられているのが実情である。

こうした低燃料比操業を行うためには、操業温度を、ウスタイトー鉄還元平衡に近い熱保存帯領域の温度に下げることにより、高炉内での還元効率の向上を図ることが有効である。

その手段として、高反応性コークスの使用が考えられる (CAMP-ISIJ, Vol.5 (1992)156)。

【0004】

また、従来、かような高反応性コークスの製造方法としては、原料配合炭中の非微粘結炭の割合を増加させる方法や不活性炭材の添加つまり特開平6-313171号公報に開示のように、不活性物質を配合したり、特開平2-117991号公報に開示のように、低炭化度炭由来のチャーを配合したりする方法で対処してきた。

【0005】

しかしながら、上述したような環境下で用いられる高炉用コークスとしては、熱保存帯領域から融着帯近傍までの温度領域では反応性が高くかつ反応後においても粉化しにくい特性、そして、融着帯からレースウェイを含む炉下部での温度領域では粉化しにくい特性を有する高反応性のものが求められている。

【0006】

なお、コークスの高炉内での粉化特性については、以下のように理解されている。即ち、この粉化特性の指数としては、 CO_2 との反応率 (CRI)、 CO_2 反応後強度 (CSR) が用いられ、特に CSR が重要視されている。それゆえ、鉄鋼各社の高炉操業においては、コークスの CSR の管理値を設けて、一定の CSR を維持するコークスの製造を行ってきた。しかし、CRI と CSR は図 1 の A 線に示すように、良好な相関関係を有し、CSR を一定値以上に維持しようとする、CRI はある一定値以下に抑えなければならないという矛盾があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

この点、非微粘結炭の配合量を増加させる方法や不活性炭材を添加する方法などの従来技術は、コークスの反応性は高くなるものの、その反面、石炭粒子間での融着が低下してコークス強度が低下するため、前記矛盾の解決法として有効とは言えない。

このため、図 1 の A 線 (従来コークス) から B 線側のコークス、すなわち同一反応率でみれば、反応後強度の高いコークス (即ち、同一反応後強度でみれば反応率 (反応性) の高いコークス) が望まれていたのである。

【0008】

そこで、本発明の目的は、 CO_2 反応性が高くかつコークス強度も大きい高炉用コークスを提供することにある。

本発明の他の目的は、中炭化度低流動性の準粘結炭 (以下、単に「中炭化度低流動性石炭」という) を多量に含む少数銘柄配合炭を使うことにより、安価に高反応性高強度高炉用コークスを製造することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

そこで、発明者らは、上記目的の実現に向けた研究の中で、とくに、コークスの気孔形態と反応および粉化特性との関係について検討した。即ち、コークス内部への CO_2 の拡散を考えると、微細気孔が多い場合は、 CO_2 の拡散抵抗が大きいこと、さらに、ガス化反応に関係する気孔の表面積が大きいと、前述の CO_2 との反応を表面近傍に集中させやすくなること (トポケミカル) ができることとの考え

方の下で、コークス化後も微細気孔を保持する性質のある石炭のイナー成分に着目した。

そこで、イナー成分を多く含有する石炭を主体としたコークスを製造し、その気孔形態と反応性および粉化特性を調査した。

その結果、(1) イナー成分を多く含有する石炭を主体としたコークスは、直径 $10\mu\text{m}$ 未満、特に $1\mu\text{m}$ 未満の微細気孔が多く、比表面積が大きいこと、(2) コークス強度に影響を及ぼすと考えられる直径 $10\sim 100\mu\text{m}$ 、特に $100\mu\text{m}$ 以上の粗大気孔が比較的少ないこと、(3) 前記(1)の微細気孔が多いと、 CO_2 との反応が微細気孔に集中し、反応による気孔の粗大気孔化が抑制され、反応後コークス強度に有効に作用し、耐粉化性が向上すること、(4) 前述のトポケミカル的な効果がある一方で、(3)で述べたように粉化しにくくなっていること、等の知見が得られた。

【0010】

そこで、発明者らは、これらの知見を踏まえて、高反応性で高強度なコークスを製造することを試みた。

即ち、発明者らは、原料炭の配合についての研究を続けた。その結果、ある種の石炭については、他の銘柄の石炭との組み合わせ方によっては、配合炭から得られるコークスの性状、即ち、単味石炭から得られる単味コークスの強度や CO_2

反応性などが、それらの加重平均値から大幅に改善されたりする、いわゆる銘柄毎の組み合わせについての「相性」があることがわかった。このことに関連し、発明者らは先に、銘柄間の相互作用を考慮したコークス強度推定法を開発した(特開平9-255066号公報)。

さらに、この相互作用にコークスの気孔形態(気孔径分布)が強く影響することも確認し、この相性を有効に利用することによって、高反応性高強度のコークスを製造することにした。

【0011】

すなわち、本発明は、非溶融のイナー成分の含有量が合計で30 vol%以上である中炭化度低流動性の準強粘結炭を60 wt%以上含有する配合炭をコークス炉装入炭として乾留することによって得られるコークスであって、直径が 10μ

m未満の気孔の含有率が12～15 vol%、直径が10～100 μ mの気孔の含有率が10～15 vol%の気孔径分布を有することを特徴とする高炉用高反応性高強度コークスを提案する。

上記気孔径分布については、直径が1 μ m未満の気孔の含有率が6 vol%以上、直径が100 μ m以上の気孔の含有率が20 vol%以下の気孔径分布に制御することが好ましい。

【0012】

また、本発明は、平均反射率(R_o)が0.9～1.1で、最大流動度(MF)が3.0以下の中炭化度低流動性の準強粘結炭を60～95 wt%含有し、残部は平均反射率(R_o)が1.1を越える粘結炭である配合炭を、コークス炉装入炭として乾留することによって得られるコークスであって、直径が10 μ m未満の気孔の含有率が12～15 vol%、直径が10～100 μ mの気孔の含有率が10～15 vol%の気孔径分布を有することを特徴とする高炉用高反応性高強度コークスである。

【0013】

本発明において、上記配合炭の残部成分として、平均反射率R_oが1.3以上の粘結炭および/または最大流動度(MF)が3.0以上の準強粘結炭を用いることが好ましい。

さらに、タンブラー強度(400回転後の+6mmの重量%(以下、「T_{I6}」と記す))が83%以上であることが好ましい。

【0014】

次に、本発明は、非溶融のイナータ成分の含有量が合計で30 vol%以上の中炭化度低流動性の準強粘結炭を60 wt%以上含有する配合炭をコークス炉に装入して乾留することにより、直径が10 μ m未満の気孔の含有率が12～15 vol%、直径が10～100 μ mの気孔の含有率が10～15 vol%の気孔径分布を有するコークスとすることを特徴とする高炉用高反応性高強度コークスの製造方法を提案する。

【0015】

さらに本発明は、平均反射率(R_o)が0.9～1.1で、最大流動度(MF)が

3.0 以下の中炭化度低流動性の準強粘結炭を60～95wt%を含有し、残部は平均反射率(Ro)が1.1を越える粘結炭である配合炭を、コークス炉に装入して乾留することにより、直径が10 μ m未満の気孔の含有率が12～15 vol%、直径が10～100 μ mの気孔の含有率が10～15 vol%の気孔径分布を有するコークスとすることを特徴とする高炉用高反応性高強度コークスの製造方法を提案する。

【0016】

また、本発明においては、上記配合炭の残部成分として、平均反射率Roが1.3以上の粘結炭および／または最大流動度(MF)が3.0以上の準強粘結炭を用いることが好ましい。

また、本発明においては、タンブラー強度TI₆が83%以上であることが好ましい。

さらに、直径が1 μ m未満の気孔の含有率を6 vol%以上とすると共に、直径が100 μ m以上の気孔の含有率を20 vol%以下の気孔分布に制御することが好ましい。

【0017】

本発明によれば、従来のような10数銘柄を配合する多銘柄配合とは異なり、安価でかつ大量に入手可能な石炭を多量に配合した少数銘柄配合(≤5銘柄程度)を実現することができ、従来よりも高いCO₂反応性と従来と同等以上のコークス強度を有するコークスを安定して製造できる。

【0018】

さらに、発明者らは、従来技術が抱えている上述した問題を克服して上記目的を達成するため、コークスの気孔形態(気孔径分布)の観察、および原料炭の配合についても鋭意研究を重ねてきた。その結果、CO₂との反応性が高く、高強度のコークスを得るためには、直径が10 μ m未満、さらに好ましくは1 μ m未満の気孔の含有率と、直径が10～100 μ mの気孔、さらに好ましくは、それに加えてさらに100 μ m以上の気孔の含有率とを制御すればよいことがわかった。

例えば、高反応性で高強度コークスの特徴としては、直径が10 μ m未満の気孔の含有率を12～15 vol%とし、好ましくはそれに加えてさらに直径が1 μ m未満

の気孔の含有率を 6 vol%以上とし、直径が10~100 μm の気孔の含有率については10~15 vol%とし、好ましくはそれに加えてさらに直径が100 μm 以上の気孔の含有率を20 vol%以下の気孔径分布にすることが有効であることがわかった。というのは、直径が1 μm 未満の気孔はその比表面積の占める割合が全体の95%以上あるので、含有率が高いと CO_2 との反応性がよくなる。一方、直径が10 μm 以上の比較的粗大な気孔は、強度の低下に寄与しており、含有率が低い方が（反応後も）高強度となるからである。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を開発するに至った経緯を交えて、本発明の実施の形態を説明する。

本発明では、非溶融のイナート成分の含有量が30%以上の中炭化度低流動性石炭を60~95%含有する高配合率の配合炭をコークス炉で乾留するが、この中炭化度低流動性石炭は、石炭の分類学上、準強粘結炭と呼ばれ、通常の準強粘結炭のほとんどが粘結性の指標である最大流動度MFが3.0以上である（図2の丸囲み部）のに対して、図2の斜線部に示すように、最大流動度MFがそれよりも小さく、そして、石炭組織については、表1のx炭、y炭に示すように、イナート成分であるセミフジニット、フジニット等を多く含有し、このイナート成分の多い石炭組織に由来して、この中炭化度低流動性石炭から得られるコークスは微細気孔が多くなるのが特徴である（図3）。

【0020】

【表 1】

	石 炭 性 状				石炭組織分析		
	ASH	VM	MF	Ro	ビトリニット (Vt)	セミフジニット (SF)	フジニット (F)
a炭	7.9	29.5	4.17	1.12	70.2	9.5	3.6
b炭	8.7	20.4	2.63	1.49	82.7	5.2	7.5
c炭	9.1	28.3	3.91	1.12	78.2	8.6	4.7
d炭	8.9	18.6	1.72	1.60	80.1	8.9	1.9
e炭	9.3	24.2	2.08	1.19	78.0	5.5	10.6
f炭	8.6	35.7	2.45	0.83	65.3	17.0	3.9
x炭	7.6	28.2	2.40	1.05	51.0	46.0	1.5
y炭	7.3	29.1	2.78	1.04	56.0	33.6	5.2

【0 0 2 1】

このような特徴を有する中炭化度低流動性石炭の品位は、平均反射率が0.9 ～ 1.1、最大流動度が3.0 以下であるのに対して、通常のコークス製造に用いられる多銘柄配合炭の品位（平均反射率がおおよそ1.07、最大流動度が2.45）とほぼ等しい。

ところが、発明者らの研究によると、この平均品位のほぼ等しい中炭化度低流動性石炭と通常配合炭を混合しても、平均品位はほぼ等しいにもかかわらず、図4に示すように、中炭化度低流動性石炭を混合すると却ってコークス強度が低下し、目標のコークス強度を維持することすらできないことがわかった。

【0 0 2 2】

そこで、発明者らは、石炭の炭種間の相互作用いわゆる「相性」が関係しているのではないかと考えて、さらに研究を続けた。

とくに、前記中炭化度低流動性石炭とある種の粘結炭との組み合わせについて、表2に示す代表的な数種の粘結炭を配合して得られた配合炭の乾留試験を実施した。

図5は、その試験結果を示すものであり、得られたコークスの強度におよぼす中炭化度低流動性石炭と粘結炭の配合比および粘結炭の平均反射率の影響を示す

ものである。なお、ここでのコークス強度は、上述したタンブラー強度 TI_6 であり、図中の縦軸は中炭化度低流動性石炭単味を乾留して得られたコークス強度を0としたときの、中炭化度低流動性石炭と粘結炭とを配合したコークスのタンブラー強度の向上効果を示している。つまり、中炭化度低流動性石炭の単味コークス強度と、通常配合炭を用いたコークスとの強度差である。さらに、図中の数値は、中炭化度低流動性石炭と粘結炭との配合比である。

【0023】

【表2】

	平均反射率 R_o	最大流動度 MF	タンブラー強度*) ΔTI_i (%)
中炭化度低流動性石炭X	1.05	2.40	—
A	1.59	1.63	1.1
B	1.57	1.42	0.9
C	1.46	2.37	0.7
D	1.38	1.22	0.5
E	1.23	1.60	0.3
F	1.14	4.08	0.2

*) ΔTI_i : X炭/i炭($i=A \sim F$)の配合比が95/5の時のX炭単味コークスのタンブラー強度からの改善量

【0024】

また、図5からわかるように、本発明にかかる中炭化度低流動性石炭は、粘結炭を5～40wt%配合することで、高炉で使用可能な目安となる目標コークス強度(TI_6 : 約84%)が得られることが明らかである。粘結炭が5wt%未満では強度不足になり、40wt%以上では、強度は目標値を上回るが、高価な粘結炭を多く使用するため、製造コストが高くなる。さらに、粘結炭の平均反射率 R_o が高いほどコークス強度の向上効果が高く、中炭化度低流動性石炭を多量に使用することができることも明らかとなった。

なお、粘結炭は1種類とは限らず、複数種を使用してもコークス強度に対する効果は同様であった。実際のコークス製造における配合炭の調製作業は粘結炭の種類が少ないほど調製作業は効率的であるが、調製作業時間あるいは粘結炭の在

庫量を考慮して粘結炭の種類を設定すればよく、通常の操業を考慮すれば、粘結炭の種類は 1 ～ 3 種類が妥当である。

【 0 0 2 5 】

一般に、粘結炭は高価な石炭であるため、コークス製造コストの観点からはこの粘結炭の配合率を抑えるのが望ましいと言える。そこで、本発明では、コークス強度の向上効果が高い平均反射率が 1.3 以上の石炭を少なくとも 1 種類以上使用できるようにすることが望ましい。つまり、平均反射率が 1.3 以上の石炭を使用すれば、5 ～ 20 wt% 程度の配合率でよくなるからである。

【 0 0 2 6 】

上記中炭化度低流動性石炭は、平均反射率 R_o が 0.9 ～ 1.1 であることから、石炭の分類上は同等の平均反射率を有する準強粘結炭に分類されるが、中炭化度低流動性石炭は、準強粘結炭あるいはさらに平均反射率の高い強粘結炭に比べて、イナータ成分が多く、流動性が低いのが特徴である。通常、石炭は 350 ～ 550 °C で軟化溶融するが、上記イナータ成分は溶融性に乏しく、さらにイナータ自身が微細気孔を有する多孔質構造であるため、融化解融後の 550 °C 以上のセミコークス、さらに 1000 °C まで乾留された製品コークスになった場合においても、微細気孔を有する多孔質構造が保持されるだけでなく、溶融成分に対しても微細気孔を形成、残留させる。即ち、イナータ成分を多く含有する石炭を乾留して得られるコークスには、微細気孔が多く形成されるのである。

【 0 0 2 7 】

次に、中炭化度低流動性石炭である単味コークス、中炭化度低流動性石炭および粘結炭からなる配合炭を乾留して得られる配合コークスおよび、通常の配合に係る配合炭を乾留して得られる通常コークスの気孔径分布の測定結果を表 3 に示す。この表 3 からわかるように、中炭化度低流動性石炭のみから得られる単味コークスは、 $10 \mu\text{m}$ 未満の微細気孔の占める割合が多い。これに対し、中炭化度低流動性石炭に粘結炭等を配合してなる配合コークスについては、微細気孔が若干減少するが通常コークスより多い。また、 $10 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下の比較的大きな気孔の体積分率は通常コークスに比べて少ない。

【 0 0 2 8 】

【表 3】

		直径 1 0 μ m 未満の 気孔の含有率 (vol%)	直径 1 0 μ m 以上の 1 0 0 μ m 以下の気孔 の含有率 (vol%)
本 法	中炭化度低流動性石炭 の単味コークス	1 5	1 4
	中炭化度流動性石炭の 配合コークス	1 3	1 1
比較例	比較例 通常コークス	1 0	1 7

【0 0 2 9】

次に、高反応性高強度をどのようにして調製するかについて説明する。

なお、高反応性かつで高強度のコークスといっても、その評価方法については種々あるので、本発明では、 20 ± 1 mm のコークス 200 g、 1100°C 、 CO_2 流量 5 l /min で 2 5 mass% 反応させた (C R I の測定条件に準ずる) 後の I 型ドラム強度 (600 回転後の +10 mm の重量%、C R S の測定条件に準ずる) $I_{R I} = 2 5 \%$ で評価することとし、 $I_{R I} = 2 5 \% \geq 65$ のコークスを高反応性で高強度であると定義する。

【0 0 3 0】

本発明によれば、従来のような 1 0 数銘柄を配合する多銘柄配合とは異なり、安価でかつ大量に入手可能な石炭を多量に配合した少数銘柄配合 (≤ 5 銘柄程度) でも、従来よりも高い CO_2 反応性と従来と同等以上のコークス強度を有するコークスを安定して製造できることは、上述した。

即ち、本発明では、

- ①. 非溶融のイナータ成分の含有率が合計で 30 mass% 以上である中炭化度低流動性石炭を 60 mass% 以上含有する配合炭をコークス炉装入炭として乾留すること、
- ②. 上記①の残部として、平均反射率 (Ro) が 1.3 以上の粘結炭および／または最大流動度 (MF) が 3.0 以上の準強粘炭を用いた配合炭をコークス炉装入炭として乾留すること、
- ③. 平均反射率 (Ro) が 0.9 ~ 1.1 で、最大流動度 (MF) が 3.0 以下の中炭化度低流動性石炭を 60 mass% 以上含有する配合炭をコークス炉装入炭として乾留すること

④. 上記③の残部として、平均反射率(Ro)が 1.3以上の粘結炭および／または最大流動度(MF)が 3.0以上の準強粘炭を用いた配合炭をコークス炉装入炭として乾留すること、

で実現することができる。

【0031】

【実施例】

(1) 表2に示す石炭を用いて得られたコークスの品質評価を実施した。主原料となる上述した中炭化度低流動性石炭として、X炭を用い、強度の補填のために用いる高炭化度炭の例としてA炭を用い、そして中炭化度低流動性の準強粘結炭以上の平均反射率を示す準強粘結炭あるいは強粘結炭の例としてC炭を用い、これらを、X炭：A炭：C炭＝81：9：10の割合で配合して、コークス炉装入用配合炭を調製した。

上記配合炭から得られた中炭化度低流動性炭多量配合コークス（以下、「中炭化度炭コークス」という）の反応率25%での反応後強度 $I_{RI=25\%}$ 、およびコークス強度 TI_6 を、通常配合炭から得られた通常コークスと合わせて表4に示す。中炭化度炭コークスは、通常コークスと同等のコークス強度 TI_6 を有するが、中炭化度炭コークスは通常コークスに比べて $I_{RI=25\%}$ が向上することが明らかとなった。すなわち、高反応性、高強度コークスであることが明らかになった。

このような高反応性高強度コークスを製造する際の中炭化度低流動性石炭として、例えばオーストラリア産のブラックウォーター（BWR）炭を用いることが好ましい。

【0032】

【表4】

	$I_{RI=25\%}$	TI_6
通常コークス	62.4	84.4
中炭化度炭低流動性石炭コークス	66.3	84.5

【0033】

(2) 次に、高反応性高強度コークスの気孔構造について説明する。

微細気孔（直径 $10\mu\text{m}$ 未満、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 未満）と、粗大気孔（直径 $10\sim 100\mu\text{m}$ 、より好ましくは、それに加えてさらに $100\mu\text{m}$ 以上）の vol% が種々変化するようにコークスを調製し、それぞれの気孔径分布測定を行った。また、反応性CRI、反応後強度CSR、種々の反応率のI型ドラム強度(600回転後の+10mmの重量%)を測定し直線近似から $I_{RI}=25\%$ を算出した。また、タンブラー強度 TI_6 を測定した。その結果を表5に示す。

表5に示すように、直径が $10\mu\text{m}$ 未満の気孔量が $12\sim 15\text{ vol}\%$ かつ、直径 $10\sim 100\mu\text{m}$ の気孔量が $10\sim 15\text{ vol}\%$ の時（実施例1～7）に $I_{RI}=25\%$ は65.0以上の値となり、冷間強度 TI_6 の値も工程コークスとほぼ同程度となった。一方、直径 $10\mu\text{m}$ 未満の気孔量が $12\sim 15\text{ vol}\%$ でないか、 $10\sim 100\mu\text{m}$ の気孔量が $10\sim 15\text{ vol}\%$ でない場合（比較例1～3）、 $I_{RI}=25\%$ は65.0以上にはならなかった。

また、図6に示すように、実施例1～7の中でも、直径 $1\mu\text{m}$ 未満のより微細な気孔量が $6\text{ vol}\%$ 以上で、直径が $100\mu\text{m}$ 以上の粗大な気孔量が $20\text{ vol}\%$ 以下である場合（実施例1, 5～7）、 $I_{RI}=25\%$ は66.0以上となり、より高反応性で高強度となり、粉化しにくいコークスとなっていることがわかった。また、直径が $10\sim 100\mu\text{m}$ の気孔量が $15\text{ vol}\%$ を超えていた場合、さらには、 $100\mu\text{m}$ 以上の気孔量が $20\text{ vol}\%$ を超えた場合（比較例1, 2）は、 TI_6 が低くなった。

【0034】

【表 5】

	各気孔径区分の気孔率 (vol%)				$I_{RI=25\%}$	強 度 Tl ₆
	10 μ m未満	1 μ m未満	10~ 100 μ m	100 μ m 以上		
実施例 1	13	6	12	20	66.3	84.4
実施例 2	13	6	11	24	65.4	84.3
実施例 3	12	5	11	19	65.9	84.5
実施例 4	12	4	12	24	65.1	84.3
実施例 5	15	8	15	20	67.0	84.3
実施例 6	12	6	10	15	68.1	84.6
実施例 7	13	7	15	15	68.4	84.9
比較例 1	12	6	16	24	63.2	84.1
比較例 2	9	4	15	24	62.4	84.0
比較例 3 工程コークス	10	4	17	20	60.9	84.4

【0035】

以上のことから、 $I_{RI=25\%}$ の高い高反応性高強度コークスは、直径が10 μ m未満好ましくは1 μ m未満の微細気孔の含有率と、直径が10~100 μ m、さらには、それに加えてさらに100 μ m以上の粗大気孔の含有率で規定できることがわかった。従って、直径が10 μ m未満好ましくは1 μ m未満の微細気孔の容積含有率と、直径が10~100 μ mさらには、それに加えて100 μ m以上の粗大気孔の容積含有率とでコークスのCO₂との反応後の強度を制御することにより、高強度高反応性の高炉用コークスを確実に製造できることがわかった。

また、高反応性で高強度コークスの特性としては、直径10 μ m未満の気孔の含有率が12~15 vol%、好ましくは直径が1 μ m未満の気孔の含有率が6 vol%以上で、直径が10~100 μ mの気孔の含有率が10~15 vol%、さらには、それに加えて直径が100 μ m以上の気孔の含有率が20 vol%以下の気孔径分布を有することであることがわかった。

【0036】

(3) 中炭化度低流動性炭を利用した高炉用高反応性高強度コークスの製造結果について説明する。

表 6 に示す実施例 8～15 で明らかなように、イナート成分の量が 30 vol% 以上の中炭化度低流動性石炭で、その配合割合が 60 mol% 以上であれば、冷間強度 TI_6 が 83.4 以上で、反応率 25% 一定での反応後強度 $I_{RI=25\%}$ が 65.0 以上となり、高反応性で高強度コークスとなった。また、実施例 16～21 に示すように、平均反射率 (Ro) が 0.9～1.1 で、最大流動度 (MF) が 3.0 以下の中炭化度低流動性石炭を 60mass% 以上 95mass% 以下含有して、その残部の平均反射率 (Ro) が 1.1 を超える石炭であれば、 TI_6 は 83.7 以上で $I_{RI=25\%}$ が 65.0 以上となり、これらも高反応性高強度コークスとなった。

一方、石炭中のイナート成分の含有率が 30 vol% 以上でも、その配合割合が 60 mass% 未満 (比較例 5) の場合、冷間強度 TI_6 は工程コークス (比較例 4) 以上だが、 $I_{RI=25\%}$ は 65.0 以下となった。また、石炭のイナート成分の含有率が 30 vol% 未満であったり (比較例 6, 13)、平均反射率 (Ro) が 0.9 未満であったり (比較例 7)、最大流動度 (MF) が 3.0 を超えている場合 (比較例 8)、 $I_{RI=25\%}$ が 65.0 以上とならなかった。また、石炭の平均反射率 (Ro) が 0.9～1.1 で最大流動度 (MF) が 3.0 以下の中炭化度低流動性石炭の配合割合が 60mass% 未満であった場合 (比較例 9, 10) は、 $I_{RI=25\%}$ は工程コークスより若干大きくなったが、65.0 以上にはならなかった。

さらに、Ro が 0.9～1.1 で MF が 3.0 以上の中炭化度低流動性石炭の配合割合が 60～95mass% であっても、その残部石炭の Ro が 1.1 以下の場合 (比較例 11, 12) は、 $I_{RI=25\%}$ は 65.0 以下となった。

【 0 0 3 7 】

【表 6】

	中炭化度低流動性石炭				残部石炭			I _{R1-25%}	強 度 T _I
	割合	Ro	MF	TI	割合	Ro	MF		
実施例 8	60	1.15	2.65	30	40	1.22	2.91	65.0	84.7
実施例 9	60	1.15	2.65	30	40	1.30	2.87	65.2	84.8
実施例 10	60	1.15	2.65	30	40	1.11	3.07	65.1	84.6
実施例 11	80	1.15	2.65	30	20	1.22	2.91	65.7	84.2
実施例 12	80	1.15	2.65	30	20	1.30	2.87	66.1	84.5
実施例 13	80	1.15	2.65	30	20	1.11	3.07	65.8	84.1
実施例 14	100	1.15	2.65	30	—	—	—	66.8	83.5
実施例 15	100	1.12	2.40	33	—	—	—	68.9	83.4
実施例 16	60	1.04	2.78	28	40	1.30	2.87	68.1	84.8
実施例 17	60	1.04	2.78	28	40	1.11	3.07	65.0	84.5
実施例 18	80	1.04	2.78	28	20	1.30	2.87	67.7	84.4
実施例 19	80	1.04	2.78	28	20	1.11	3.07	65.8	84.2
実施例 20	95	1.04	2.78	28	5	1.30	2.87	67.3	83.9
実施例 21	95	1.04	2.78	28	5	1.11	3.07	67.0	83.7
比較例 4 工程コークス	—	—	—	—	—	—	—	62.4	84.4
比較例 5	55	1.15	2.65	30	45	1.30	2.87	64.8	84.9
比較例 6	100	1.05	2.75	20	—	—	—	63.1	83.5
比較例 7	100	0.85	2.20	25	—	—	—	59.8	81.9
比較例 8	100	1.02	3.21	25	—	—	—	63.2	83.4
比較例 9	55	1.05	2.75	20	45	1.30	2.87	62.9	84.9
比較例 10	55	1.05	2.75	20	45	1.11	3.07	63.4	84.5
比較例 11	60	1.05	2.75	20	40	1.08	2.71	63.8	84.2
比較例 12	95	1.04	2.78	28	5	1.08	2.71	60.9	83.5
比較例 13	100	1.04	2.78	28	—	—	—	60.5	83.3

【0038】

以上説明したところから明らかなように、イナータ成分の含有量が30mass%以上、または、平均反射率(Ro)が 0.9~1.1 で、最大流動度(MF)が3.0 以下の中炭

化度低流動性石炭を60mass%以上配合し、残部石炭の性状を、平均反射率(Ro)が1.3以上の粘結炭および／または最大流動度(MF)が3.0以上の準粘結炭とすることで、高反応性で高強度のコークスを製造できることがわかった。

【0039】

【発明の効果】

かくして本発明によれば、従来の高炉用コークスの製造では、10数銘柄の石炭を配合して配合炭を調製する多銘柄配合法が実施されてきたが、この多銘柄配合法の中では、利用が容易ではなかった中炭化度低流動性石炭を、本発明を採用することで、多量に使用することが可能となった。とくに、中炭化度低流動性石炭の特徴であるイナート成分に由来する微細気孔を適正な粘結炭を配合することによって、気孔形態を制御して、CO₂反応性を高めても、高いコークス強度を維持できるコークスの製造が可能になった。その結果、

- (1) 高炉用コークスの製造コストの削減
- (2) コークスの高CO₂反応性化による高炉操業の燃料費の削減
- (3) 低燃料比化による放出CO₂の削減

などの製鉄業の効果のみにとどまらず、環境保護に対しても多大なメリットを提供することが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例における本発明コークスのCRIとCSRとの関係を示すグラフ。

【図2】

BWR炭の最大流動度(MF)と平均反射率(Ro)との関係を示すグラフ。

【図3】

中炭化度低流動性石炭の単味コークスと通常コークスの写真。

【図4】

中炭化度低流動性石炭と通常配合炭との配合割合が及ぼすタンブラー強度の影響を示すグラフ。

【図5】

中炭化度低流動性石炭と粘結炭との配合割合および粘結炭の平均反射率がタン

ブラー強度の改善率に及ぼす影響を示すグラフ。

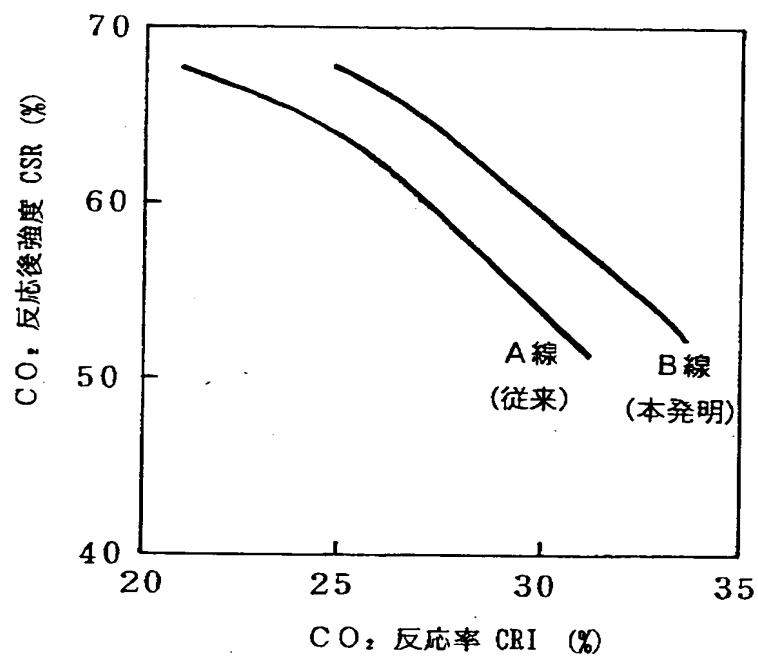
【図 6】

直径 $1 \mu\text{m}$ 未満の気孔量と直径 $100 \mu\text{m}$ 以上の気孔量との関係が $I_{RI} = 25\%$ に及ぼす影響を示すグラフである。

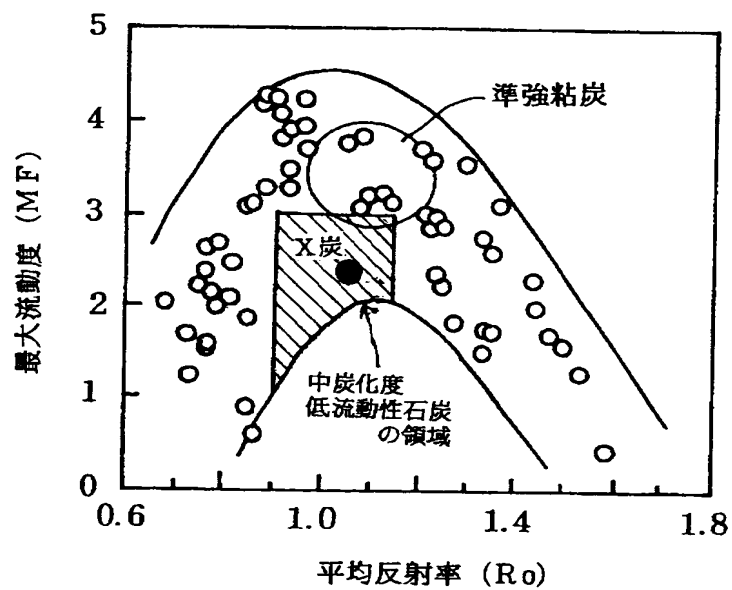
【書類名】

図面

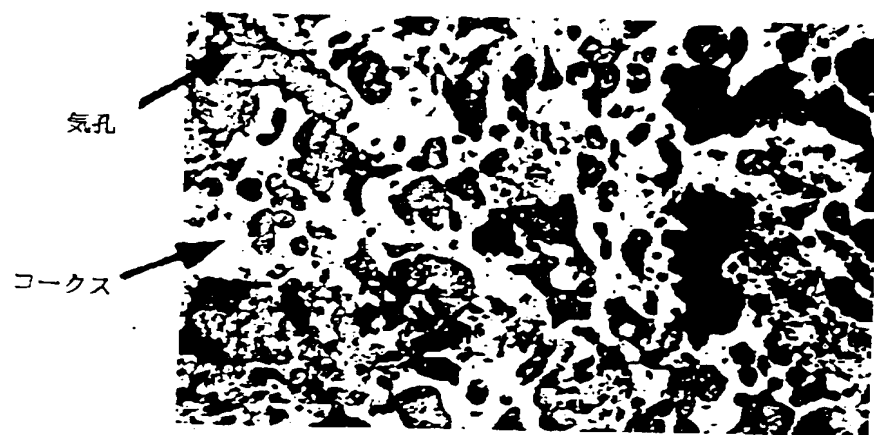
【図1】



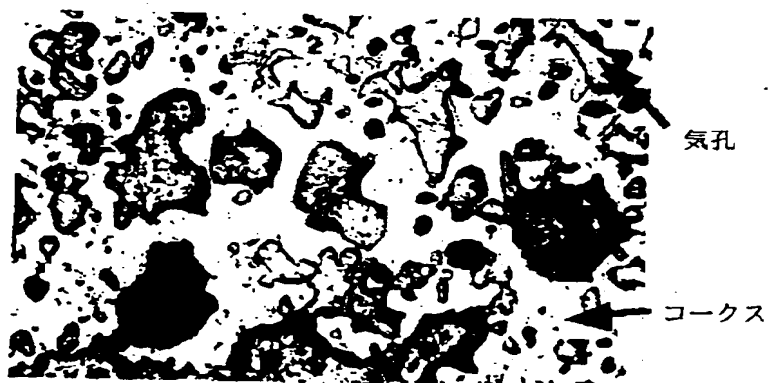
【図2】



【図3】

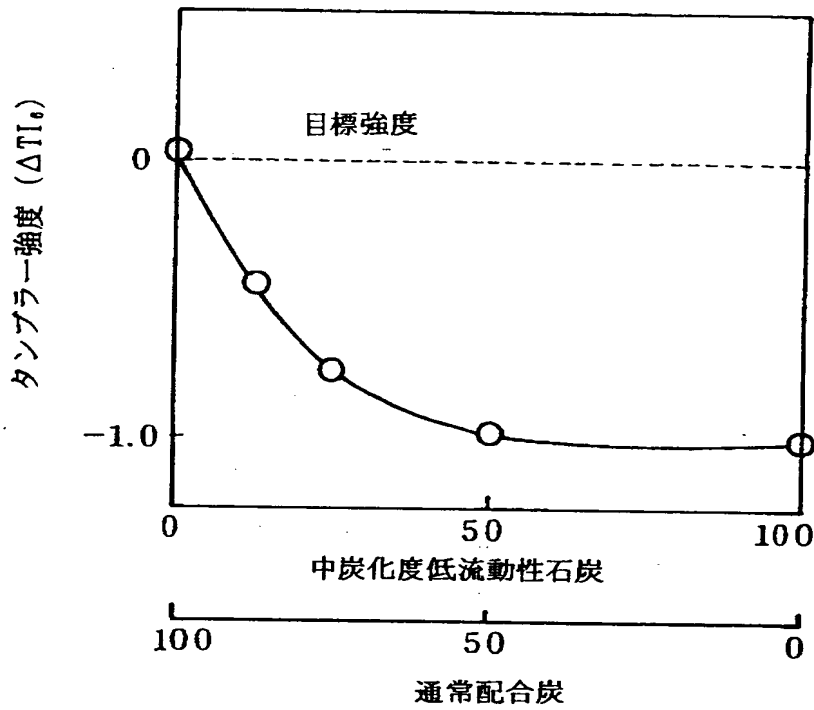


(1) 中炭化度低流動性石炭の単味コークス

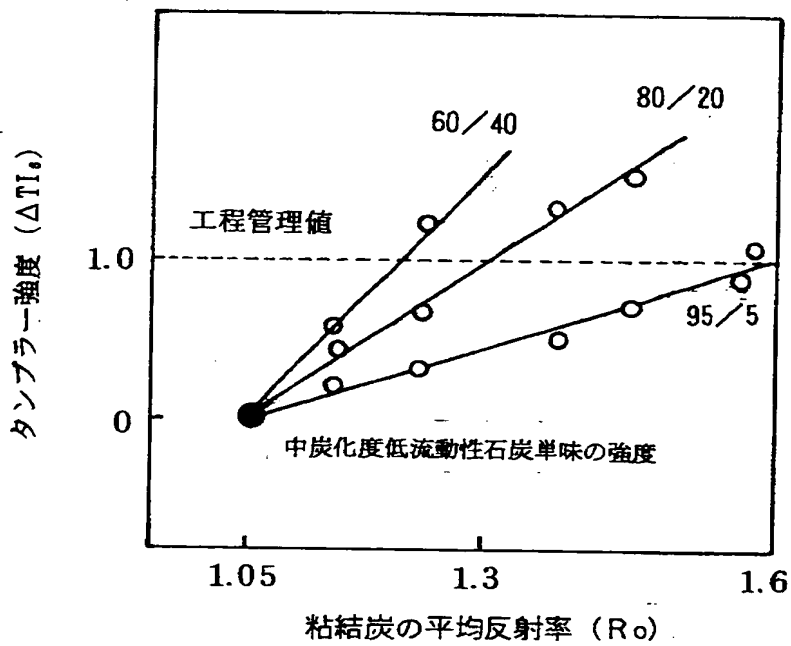


(2) 通常コークス

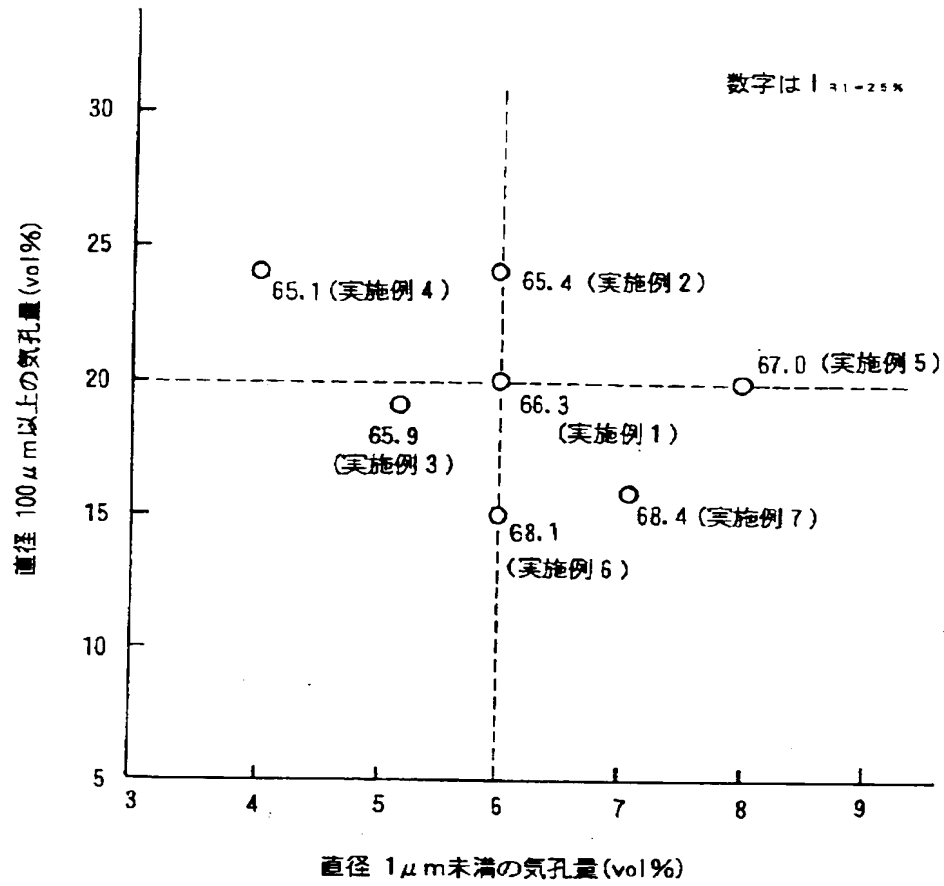
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 中炭化度低流動性炭を多量に含む少数銘柄配合炭を使うことにより、高反応性高強度高炉用コークスを安価に製造すること。

【解決手段】 イナート成分の含有量が合計で30 vol%以上である中炭化度低流動性の準強粘結炭を60wt%以上含有する配合炭をコークス炉装入炭として乾留することによって得られるコークスであって、直径10 μ m未満の気孔の含有率が12~15 vol%、好ましくは1 μ m未満の気孔の含有率が6 vol%以上、直径10~100 μ mの気孔の含有率が10~15 vol%、さらには、それに加えてさらに100 μ m以上の気孔の含有率が20 vol%以下の気孔径分布を有する高炉用高反応性高強度コークス。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001258]

1. 変更年月日	1990年 8月13日
[変更理由]	新規登録
住 所	兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
氏 名	川崎製鉄株式会社

